

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-038038

(43)Date of publication of application : 13.04.1981

(51)Int.Cl.

G03C 1/71  
 C08F 2/50  
 C08F299/02  
 C08G 73/10  
 G03F 7/10  
 H01L 21/302  
 H05K 3/00

(21)Application number : 54-097259

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 01.08.1979

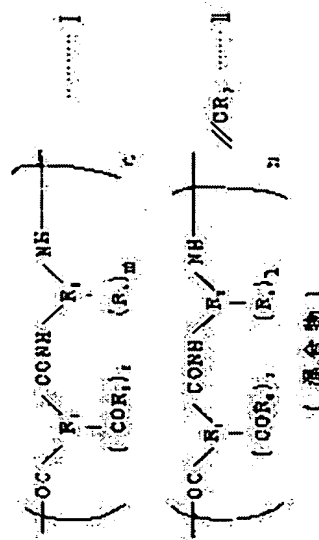
(72)Inventor : HIRAMOTO YOSHI  
EGUCHI MASUICHI

## (54) PHOTSENSITIVE POLYIMIDE PRECURSOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat resistant photosensitive material having high workability, superior toughness and sufficient adhesion and suitable for use as a material especially for the insulating layer of a solid element by substituting benzophenonetetracarboxylic acid residues for a specified mol% or more of the tetracarboxylic acid residues of a polyimide precursor.

CONSTITUTION: Benzophenonetetracarboxylic acid residues are substituted for  $\geq 30\text{mol}\%$  of the tetracarboxylic acid residues of a polyimide precursor represented by formula I or II (where each of R1 and R2 is an aromatic ring, each of R3 and R4 is a photosensitive group having photodimerizable or photopolymerizable C=C, COOR3 is bonded to the amido group at the o- or p-position, R5 is nonphotosensitive group capable of forming an imido ring between COR5 and CONH, R6 is a nonphotosensitive substituent, CR7 is a photosensitive compound, and each of m and l is 0 or 2). The resulting precursor is used to obtain a photosensitive material, or other heat-resistant circular-bond giving precursor is added to a photosensitive material. This photosensitive material is fit for forming a semiconductor passivation film, an insulating film for IC, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—38038

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月13日

G 03 C 1/71

6791—2H

C 08 F 2/50

6505—4 J

299/02

7919—4 J

C 08 G 73/10

7102—4 J

G 03 F 7/10

7267—2H

H 01 L 21/302

6741—5 F

H 05 K 3/00

6819—5 F

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 感光性ポリイミド前駆体

⑮ 発明者 江口益市

⑯ 特 願 昭54—97259

大津市園山一丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内

⑰ 出 願 昭54(1979)8月1日

⑯ 出 願 人 東レ株式会社

⑰ 発 明 者 平本叔

東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地大津市園山一丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内

## 明 細 書

1. 発明の名称 感光性ポリイミド前駆体

2. 特許請求の範囲

(1) ポリイミド前駆体に感光性化合物を混合するかあるいは化学結合を介して感光性基を導入した感光性ポリイミド前駆体において、ポリイミド前駆体のテトラカルボン酸残基の30モル%以上がベンゾフェノンテトラカルボン酸残基であることを特徴とする感光性ポリイミド前駆体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は基板との接着性の良好な耐熱性感光材料に関するものである。

本発明の耐熱性感光材料はとくに半導体工業における固体素子の絶縁層やパッシベーション層として有用である。

半導体工業における固体素子の絶縁層やパッシベーション層としては一般に無機物質が用いられている。これらの無機物質からなる層は熱的に安定であり、化学的にも不活性であるので、半導体素子の製造時及び使用時に要求される条件を満た

しているが、こわれやすいという欠点がある。

例えば、これらの層と素子を構成する他の部品との熱膨張係数が異なると、応力原因によるひび割れが生ずる。

近年、無機物質の代わりに、有機物質の使用が試みられており、一部の分野で成功している。

当該用途では加工工程の制約から、耐熱性の有機物質の使用が必須であり、耐熱性の評価の高いポリイミドの適用が広く検討されている。通常、ポリイミドの前駆体(ポリアミド酸)を塗布し、ついで熱処理により環化反応を起こさせ、不溶性のポリイミドをえている。

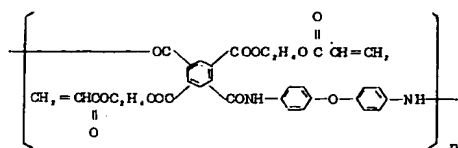
これらの用途では、通常、上下の導体層の導通あるいは外部リードとの導通のため、絶縁膜に穴をあける必要がある。つまり、ポリイミドの如き耐熱性の有機物質の均一な膜の状態で使用されるのではなく、穴のあいたレリーフ構造体として用いられる。

穴のあいたポリイミドのレリーフ構造体を形成する方法として、感光性ポリイミド前駆体を用い

て直接形成する方法がある。

ポリイミド・レリーフ・パターンの直接形成に使用される感光性ポリイミドの前駆体として、Kerwin と Goldrick (Polymer Eng & Sci 11, 426, 1971) はポリイミド前駆体と重クロム酸塩からなる系を見い出している。この系は感光性を有するので、通常の光化学的手法を用いて直接的にレリーフ・パターンを形成できる。また、レリーフ・パターンを形成するポリイミド前駆体自体がパターン露光により、可溶部と不溶部を生ずるため、溶解部と残存部の境界が明確になる。

感光性ポリイミド前駆体の他の例として、Kiesberg ら (USP 3, 957, 512; USP 4, 040, 831) の公表した、

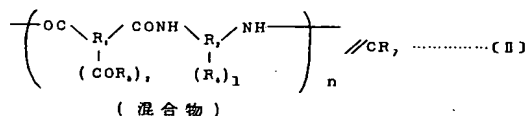
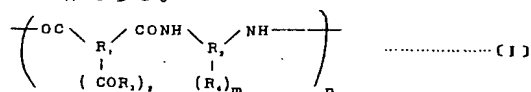


で例示されるような構造のエステル結合で感光性

- 3 -

混合するかあるいは化学結合を介して感光性基を導入した感光性ポリイミド前駆体において、ポリイミド前駆体のテトラカルボン酸残基の30モル%以上がベンゾフェノンテトラカルボン酸残基である感光性ポリイミド前駆体を特徴とするものである。

本発明の感光性ポリイミド前駆体は次の二つの一般式で表わされたもののいずれかまたは両者の混合体である。



ここで、

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> : 芳香族環

R<sub>3</sub> : 光で二量化または重合可能な炭素-炭素二重結合を有する感光性基で、-COOR<sub>4</sub> はア

- 5 -

## 特開昭56-38038(2)

基を導入したポリイミド前駆体がある。

さらに、感光性ポリイミドの他の例として、ナフトキノンジアジドとポリイミド前駆体の混合物が挙げられる(ロブレストラ、特開昭52-13315)。

通常、感光性ポリイミド前駆体の幹ポリマとしては、耐熱性の面からビロメリット酸無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから合成されるポリイミド前駆体を用いられている。

感光性ポリイミド前駆体は、半導体の絶縁層やパッシベーション層の用途に於いては、易加工性、膜の強靱性などの面で、現在広く使用されている無機絶縁膜よりすぐれている。

しかし、該用途で特定の被着体、たとえば酸化ケイ素、の上にパターンを形成する場合、被着体とポリイミド・パターンの接着性が不十分であることが判明した。

この点について鋭意検討した結果、特定の単量体構成のポリイミド前駆体を使用すれば解決することを見出し、本発明に至った。

本発明は、ポリイミド前駆体に感光性化合物を

- 4 -

ミド基に対してオルトまたはペリの位置に結合している。

R<sub>3</sub> : 光で二量化または重合可能な炭素-炭素二重結合を有する感光性基

R<sub>4</sub> : 非感光性で、-COR<sub>4</sub> と -CONH- との間でイミド環を形成しうるもの。

R<sub>5</sub> : 非感光性の置換基。

CR<sub>6</sub> : 感光性化合物。

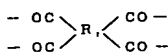
m, 1 : 0 ~ 2 の整数

を意味する。(上記一般式(I), (II)を以下単に(I), (II)という)

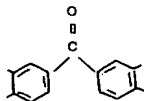
本発明でいうポリイミド前駆体とは、イミド前駆体100%からなるポリマあるいはイミド前駆体以外にイソインドロキナゾリンジオン前駆体、イミダゾピロロン前駆体、その他の耐熱性を有する環状結合を与える前駆体を含有するポリマを意味する。

又、本発明でいうポリイミド前駆体のテトラカルボン酸残基とは、

- 6 -



を意味し、この内  $R_1$  が



であるものをベンゾフェノンテトラカルボン酸残基という。

テトラカルボン酸残基のアルキル成分である  $R_1$  の例として、フェニル基、ベンゾフェノン基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、2,2-ジフェニルプロパン基などが例として挙げられるが、これらに限定されない。ただし、 $R_1$  の30モル%以上、望ましくは40モル%以上がベンゾフェノン基でなければならない。 $R_1$  としてベンゾフェノン基以外の基を含む場合はフェニル基が最も望ましい。

$R_2$  の例としてジフェニルエーテル基、ジフェニルメタン基、ジフェニルスルホン基などが典型的

- 7 -

(II) の中で、 $1$  は  $0 \sim 2$  の1つの整数でもよいし、2つ以上の整数の組合せであつてもよい。

$CR_2$  として、アミノ基と光により二量化または重合可能な炭素-炭素二重結合を有する化合物、感光性オルトキノンジアジド、感光性ナフトキノンジアジド、重クロム酸塩、感光性ビスアジドなどが例として挙げられる。

アミノ基と光により二量化または重合可能な炭素-炭素二重結合を有する化合物としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、アリルアミン、メタリルアミンなどが例として挙げられる。

感光性オルトキノンジアジドおよびナフトキノンジアジドの例は、たとえば、米国特許第2772972号、第3669658号などに記載されている。

感光性ビスアジドの例は、たとえば、J.Kosar

- 9 -

### 特開昭56- 38038(3)

なものとして挙げられ、これらの基の2つ以上の組合せでもよい。

$R_2$  はアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基、メタリル基あるいはケイ皮酸基を有する基で、 $R_1$  とはエステル結合、イミド結合その他の結合で結合しているものが典型的な例として挙げられる。又、(I) のポリマの中で  $R_2$  の一部が感光性に支障のない範囲で  $R_2$  で置換されていてもよい。

$R_2$  はアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基、メタリル基あるいはケイ皮酸基を有する基の中から選ばれる。また、感光性に支障のない範囲で、 $R_2$  の一部または全部が  $R_2$  で置換されていてもよい。

(I) の中で、 $m$  は  $0 \sim 2$  の1つの整数でもよいし、2つ以上の整数の組合せであつてもよい。 $R_2$  で十分感光性がある場合は  $m$  は  $0$  であることが望ましい。

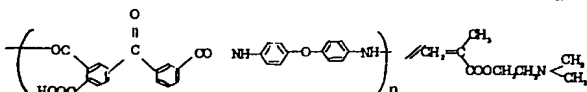
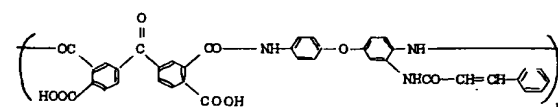
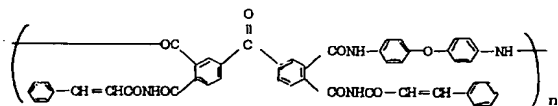
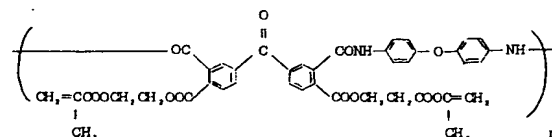
$R_2$  としては通常、 $-OH$  が好ましく用いられる。

$R_2$  として、アミノ基およびアミド基が典型的な例として挙げられる。

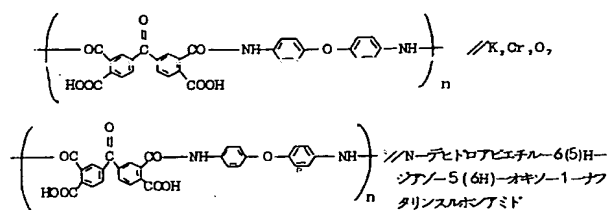
- 8 -

「Light Sensitive Systems」(John Wiley & Sons, Inc., New York 1965) に記載されている。

感光性ポリイミドのいくつかの典型的な例を以下に示す。



- 10 -



本発明の組成の感光性ポリイミド前駆体を半導体の絶縁膜として適用した場合、半導体に常用されている酸化ケイ素膜との接着性が著しく向上し、半導体の性能が向上する。

また、ベンゾフェノンテトラカルボン酸残基の量が増加すると、従来の非感光性ポリイミドとフォトレジストの組合せではポリイミドのエッチング性低下のためパターン化が著しく困難になるのに反し、本発明のように感光性ポリイミド前駆体を用いる場合にはパターン加工性に影響は認められない。

本発明の感光材料は通常溶液の形で調合されるが、その場合の使用される溶媒はポリマの溶解性

- 11 -

れるが、これらには限定されない。

本発明の新規な耐熱性感光材料は通常のフォトリソ技術でパターン加工できる。基板への塗布は、たとえば、高速回転塗布機（スピンナー）で行なうことができる。この塗布膜にネガマスクを置き、化学線（紫外線）を照射する。化学線としてはX線、電子線、紫外線、可視光線などが例として挙げられるが、紫外線がとくに望ましい。ついで未露光部を現像剤で溶解除去することによりレリーフ・パターンをうる。現像剤はポリマの構造に合わせて適当なものを選択する必要がある。

現像剤は通常、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホリアミドなどの感光材料の溶剤とメタノール、エタノール、その他の感光材料の非溶媒の混合系が好ましく用いられる。又アンモニア水やその他のアルカリ水溶液も使用可能な場合がある。さらに又、感光材料の溶媒自体が使用可能な場合もある。現像後、えられたパターンを熱処理することにより、耐熱性のレリーフ・パター

- 13 -

## 特開昭56- 38038(4)

の面から主として極性溶媒が望ましい。極性溶媒  
つゆとしてジメチルスルホキシド、ジメチルホル  
ムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピ  
ロリドン、ヘキサメチルホスホリアミドなどが好  
ましく用いられる。

本発明の感光材料は通常溶液の形で実用に供せられる。この溶液は〔I〕または／および〔II〕の他に、光開始剤、増感剤、共重合モノマあるいは基板との接着剤改良剤などを含んでいてもよい。増感剤、光開始剤は J. Kosar 「Light Sensitive Systems」 ( John Wiley & Sons, Inc. New York 1965 ) の P143 ~ 146, P160 ~ 188 に記載されているものから適宜選択できる。増感剤および開始剤として、ミヒラズ・ケトン、ベンゾインエーテル、2-*t*-ブチル-9, 10-アントラキノン, 1, 2-ベンゾ-9, 10-アントラキノン, 4, 4'-ビス ( ジエチルアミノ ) ベンゾフェノンなどが好例として用いられる。

共重合モノマとしてモノマレイミド、ポリマレイミドあるいはそれらの置換体が好ましく用いら

- 12 -

ンに変換しうる。現像により形成されたレリーフ  
パターンのポリマは耐熱ポリマの前駆体の形であ  
り、熱処理によりイミド環やその他の環状構造を  
有する耐熱ポリマとなる。

本発明の感光材料を用いることにより耐熱性にすぐれ、かつシャープの端面のパターンをうることができる。又、通常用いられているフォトレジストに比較して、すぐれた耐薬品性、絶縁特性、機械特性を有している。

本発明の感光材料の種々の基板への接着性を向上させるために、接着助剤を用いることも可能である。接着助剤として、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなど有機ケイ素化合物が例として挙げられる。

本発明の感光材料は半導体のパッシベーション膜、集積回路の多層回路の絶縁膜あるいはプリント回路の半田付保護膜などの形成に適用される。さらに、高耐熱性のフォトレジストとして金属付着やドライ・エッチング・プロセスへの応用も可

- 14 -

能である。さらに又、耐薬品性などの特長を生かして一般のフォトレジストの分野への応用も可能である。

感光性ポリイミド前駆体からえられるポリイミド膜の接着性評価は以下に記載するセロテープ剥離法によつた。

N T カッターを用いてポリイミド被膜に切れ目を入れ、縦、横各5個計25個の2mm口の基盤目を形成する。該基盤目上にニチバン製セロテープを空気をかみ込まないように貼り付ける。該セロテープを180度方向に約50mm/分の速度で剥離する。2mm口の一コマの半分以上のポリイミド系樹脂膜が剥離しないコマの個数をXとし、X/2.5で接着性を表示する。接着性は25/25が最も良く、0/2.5が最低である。

#### 実施例1

表1の仕込量に従つて、次の合成手順で感光性ポリイミド前駆体のワニスを得た。

合成手順：

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (D A E)

- 15 -

#### 特開56-38038(5)

をN-メチルピロリドン (N M P) に溶解する。約18℃の室温下で攪拌しながら粉体のベンゾエノンテトラカルボン酸二無水物 (B T D A) を添加し、30分攪拌を続ける。ついで、粉体のピロメリット酸二無水物 (P M D A) を添加して、さらに30分攪拌を続けて、非感光性ポリイミド前駆体溶液を得る。

得られた溶液に、調合用N M Pに溶解したジエチルアミノエチルメタクリレート (D E M) とミヒラズケトン (M K) を添加・混合する。

得られた感光性ポリイミド前駆体溶液を、スピナ (2000rpm×1分) を用いて、あらかじめ300℃×30分熱処理してある酸化ケイ素付シリコン・ウエーハに塗布し、ついで80℃×30分乾燥した。

感光性ポリイミド前駆体膜を形成したシリコンウエーハの半分にパターン・マスクを置き、全面をウシオ電機製UV-270 (250W) 露光器で10秒照射し、N, N'-ジメチルアセトアミドとメタノールの1:1混合液でスプレ現像を行ない、

- 16 -

表-1 感光性ポリイミド前駆体合成 (仕込量)

No	非感光性ポリイミド前駆体仕込量						得られた感光性ポリイミド前駆体溶液の粘度 (Poise/30℃)
	PMDA (g)	BTDA (g)	DAE (g)	NMP (g)	DEM (g)	MK (g)	
1	0	3222	2002	296	3710	261	100
2	1091	1611	2002	267	3710	235	11.2
3	1309	1289	2002	261	3710	230	10.1
4	1527	967	2002	255	3710	225	9.8
5	1745	644	2002	249	3710	220	10.2
6	2181	0	2002	237	3710	209	11.8

- 17 -

ポリイミド前駆体パターンをえた。

ポリイミド前駆体を、150℃、300℃、350℃で各々15分ずつ段階昇温方式で熱処理することによりポリイミドに転換した。パターン・マスクを置いた部分には、B T D A 共重合量にかかわらず良好なパターンが得られていた。また、パターン形成をしなかつた部分を用いて接着力を測定し、次の値をえた。

No	B T D A 共重合量 (モル%)	接着性
1	100	25/25
2	50	25/25
3	40	21/25
4	30	15/25
5	20	0/25
6	0	0/25

#### 比較実施例1

実施例1のNo2およびNo6の中間体である非感光性ポリイミド前駆体溶液を用いて、次の条件によりパターン化を試みた。

- 18 -

パターン化条件:

- (1) 塗布: 70  $\mu$  のジュラルミン箔にスピナで塗布 (3000 rpm, 1 分)
- (2) 熱処理: 80  $^{\circ}$ C  $\times$  10 分 + 150  $^{\circ}$ C  $\times$  30 分 + 300  $^{\circ}$ C  $\times$  30 分 + 350  $^{\circ}$ C  $\times$  30 分
- (3) レジスト塗布: 東京応化製 OMR 3 容を専用シンナ 1 容で希釈し、スピナで塗布 (3000 rpm, 1 分) 後 80  $^{\circ}$ C で 20 分乾燥する。
- (4) 露光・現像: マスクを置き、50 mJ/cm<sup>2</sup> 露光し、ついで専用現像液、リンス液で各々 2 分、1.5 秒処理した。
- (5) ポスト・ベーク: 150  $^{\circ}$ C  $\times$  30 分
- (6) エッチング: 35  $^{\circ}$ C の 50% ヒドラジン・ヒドレート水溶液による。

実験の結果、BTDA を共重合していない  $m_6$  の非感光性ポリイミド前駆体の場合は 10 分でパターンが得られたのに反し、BTDA を共重合した  $m_2$  の非感光性ポリイミド前駆体の場合は 100 分でもパターン化されておらず、従来のフォトレ

-19-

ついで、ポリイミド前駆体を実施例 1 と同一条件で熱処理してポリイミドに転換した。パターンマスクを置いた部分には良好なパターンがえられていた。また、パターン形成をしなかつた部分を用いて接着性を測定し、次の値をえた。

$m$	BTDA 共重合量 (モル%)	接着性
7	50	25/25
8	0	0/25

#### 実施例 3

21.8 g の PMDA を 100% の HMPA に溶解し氷で冷却しながら攪拌下で 2.6 g のメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステルを滴下し、ついで室温で 4 日間攪拌した。えられた溶液と 2.4 g の塩化チオニルとを -5  $^{\circ}$ C ~ -10  $^{\circ}$ C で混合し、さらに一時間反応を続けた。この溶液に 50% のジメチルアセトアミドに溶解した 19.8 g の DAB を滴下し、滴下終了後 1 時間反応を続けた。

得られた溶液を 2000 cc の水へ滴下してポリマを析出させ、ついで析出ポリマを水とエタノールで洗浄した。

-21-

#### 特開昭 56-38038 (6)

ジストを使用するパターン形成はかなり困難であった。

#### 実施例 2

実施例 1 の  $m_2$  および  $m_6$  の中間体である非感光性ポリイミド前駆体溶液を各々 3.5 cc ずつ秤取り、各々 1cc、ジメチルスルホキシド 5 cc に溶解した重クロム酸カリウム 0.11 g を添加し、さらにジメチルアセトアミド (DMAc) 2.0 cc を加えてよく混合し、感光性ポリイミド前駆体を得た。

実施例 1 と同様に酸化ケイ素付シリコン・ウエーハに塗布し、50  $^{\circ}$ C  $\times$  10 分乾燥した。ついで実施例 1 と同様にして紫外線を照射し、次の溶媒で連続的に処理することにより現像した。

- |                              |       |
|------------------------------|-------|
| A. HMPA/DMSO (5 vol : 1 vol) | 10 分  |
| B. HMPA                      | 1 分   |
| C. HMPA/キシレン (4 vol : 1 vol) | 0.5 分 |
| D. HMPA/キシレン (1 vol : 4 vol) | 0.5 分 |
| E. キシレン                      | 0.5 分 |

(ただし、HMPA はヘキサメチルホスホロアミドの略号である。)

-20-

このポリマ 5 g とミヒラーズ・ケトン 0.1 g を 2.0 cc のジメチルホルムアミドに溶解し、感光性ポリイミド前駆体溶液を得た。

21.8 g の PMDA の代わりに 32.2 g の BTDA を用いて同様な方法で BTDA 系の感光性ポリイミド前駆体溶液を得た。

実施例 1 と同様に酸化ケイ素付シリコン・ウエーハに塗布し、80  $^{\circ}$ C  $\times$  30 分乾燥した。ついで実施例 1 と同様に紫外線を照射し、 $\gamma$ -ブチロラクトンで現像し、ポリイミド前駆体のパターンを得た。

ポリイミド前駆体を、150  $^{\circ}$ C、300  $^{\circ}$ C、350  $^{\circ}$ C で各々 15 分ずつ段階昇温方式で熱処理することにより、ポリイミド・パターンに転換した。パターン・マスクを置いた部分には良好なパターンが得られていた。また、パターン形成をしなかつた部分を用いて接着性を測定し、次の値を得た。

$m$	BTDA 共重合量 (モル%)	接着性
9	100	25/25
10	0	0/25

-22-

手 続 補 正 書

55.10.20  
昭和 年 月 日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

## 1. 事 件 の 表 示

昭和 54 年特許願第 97259 号

## 2. 発 明 の 名 称

感光性ポリイミド前駆体

## 3. 補 正 を す る 者

事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地  
名 称 (315)東レ株式会社  
代表取締役 井 川 正 雄

## 4. 補 正 命 令 の 日 付 自 発

## 5. 補正により増加する発明の数 な し

## 6. 補 正 の 対 象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補 正 の 内 容

- 1 -



特開昭56- 38038(7)

(1) 明細書 第5頁下から1行目

「-COOR<sub>3</sub>」を「-COR<sub>3</sub>」と補正する。

(2) 同 第12頁14行目

「ミヒラズ・ケトン」を「ミヒラーズ・ケトン」と補正する。

(3) 同 第14頁6行目

「シャープの端面」を「シャープな端面」と補正する。

- 2 -